
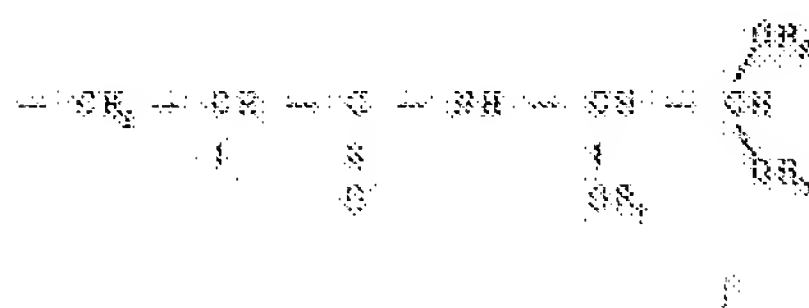


**AQUEOUS DISPERSION OF HEAT-CROSSLINKABLE POLYMER BASED ON
ALKYL (METH)ACRYLATE, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF,
ESPECIALLY, AS BINDER AND/OR IMPREGNATING AGENT****Publication number:** JP2011653 (A)**Publication date:** 1990-01-16**Inventor(s):** FUERUNAN KIYURASHIE; DEIDEIERU BIRUERUMU; ARAN
BURAN**Applicant(s):** HOECHST FRANCE**Classification:****- international:** C08L33/06; C08F2/22; C08F8/28; C08F20/52; C08F220/06;
C08F220/10; C08F220/12; C08F220/18; C08F220/58;
C08L33/04; D06M15/263; D06M15/285; D21H19/44;
C08L33/00; C08F2/12; C08F8/00; C08F20/00; C08F220/00;
D06M15/21; D21H19/00; (IPC1-7): C08F220/12; C08F220/58;
C08L33/06; D06M15/263; D21H1/28; D21H19/44**- European:** C08F8/28; C08F220/12**Application number:** JP19890087833 19890406**Priority number(s):** FR19880004883 19880413**Also published as:** JP2772479 (B2)
EP0337873 (A1)
EP0337873 (B1)
US4918139 (A)
SU1788956 (A3)

more >>

Abstract not available for **JP 2011653 (A)**Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-11653

⑬ Int.Cl.⁵C 08 L 33/06
C 08 F 220/12

識別記号

L J G
MMD

庁内整理番号

7311-4 J
8620-4 J
7921-4 L

⑭ 公開 平成2年(1990)1月16日

D 21 H 1/28

Z※

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

⑮ 発明の名称 アルキル(メタ)アクリレートに基づいた熱架橋性重合体の水性分散液、その製造法及び特に結合剤及び／又は含浸剤としてのその用途

⑯ 特 願 平1-87833

⑰ 出 願 平1(1989)4月6日

優先権主張

⑱ 1988年4月13日 ⑲ フランス(FR) ⑳ 8804883

⑳ 発 明 者

フエルナン・キュラシ
エフランス国93200 スト、ダニ、ル、ド、ラ、レジオン、
ドノール 5

㉑ 出 願 人

ソシエテ・フランセー
ズ・ヘキストフランス国92800 ブトー、テラス、ベリニ 1 トウー
ル、ルスル-ヘキスト

㉒ 代 理 人

弁理士 安達 光雄

外1名

最終頁に続く

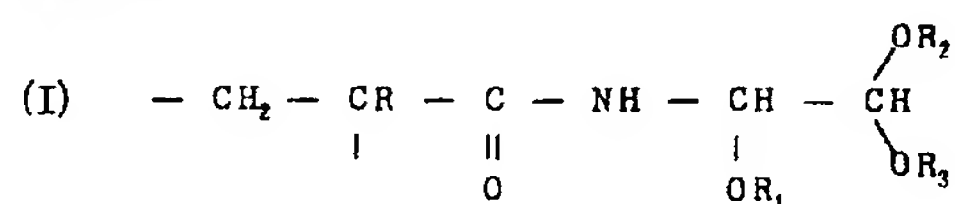
明 細 書

1. 発明の名称 アルキル(メタ)アクリレートに基づいた熱架橋性重合体の水性分散液、その製造法及び特に結合剤及び／又は含浸剤としてのその用途

2. 特許請求の範囲

1. (1) 0.1 ~ 10 重量%の $C_3 \sim C_6$ α , β -エチレン系モノ-及び／又はジ-カルボン酸、及び／又はそれらのアミド、0 ~ 10 重量%のスチレン及び／又はアクリロニトリル及び100%にする残余がアクリル酸及び／又はメタクリル酸と $C_1 \sim C_{12}$ アルカノールとのエステルからなる主単量体(a)の混合物の重合から生成する反復単位 90 ~ 99 重量%、

(2) 一般式(I)



(式中 R は水素原子又はメチル基を表わし、

R_1 は水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R_2 及び R_3 は何れも同じでこのときにはそれぞれ $C_1 \sim C_8$ アルキル基であり、或いは一緒になつて $-CH_2-CR_4R_5-(CH_2)_n-$ を形成し、 n は0又は1であり、 R_4 及び R_5 は同じか又は異なり、水素原子又はメチル基を表わす)の反復単位 10 ~ 1 重量%

を含有し、水性乳濁液の形で製造された共重合体を含有することを特徴とするアルキル(メタ)アクリレートに基づいた熱架橋性共重合体の水性分散液。

2. 共重合体が、

95 ~ 99.8 部のアクリル酸及び／又はメタクリル酸と $C_1 \sim C_{12}$ アルカノールのエステル及び0.2 ~ 5 部のアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド及び／又はメタクリルアミドの混合物の重合から生成する反復単位 92 ~ 98 重量%及び

一般式(I)の反復単位 2 ~ 8 重量%

を含有する請求項1記載の分散液

3. 共重合体が、

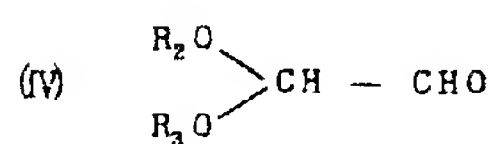
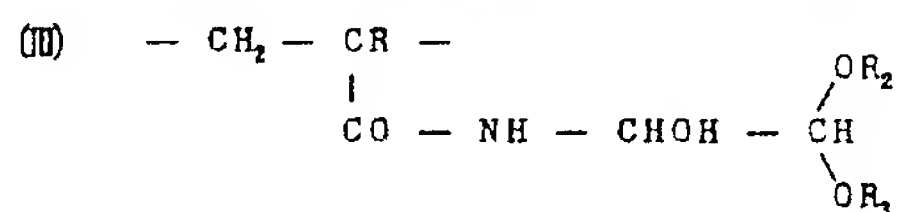
95～99.8部のメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、及び0.2～5部のアクリル酸及び／又はアクリルアミドの混合物の重合から生成する反復単位92～98重量%、及び

一般式(I)の反復単位2～8重量%を含有する請求項1又は2記載の分散液。

4. 一般式(I)において、Rが水素原子又はメチル基を表わし、R₁は水素原子又はC₁～C₄アルキル基を表わし、R₂及びR₃は同じで、C₁～C₄アルキル基を表わす請求項1～3の何れかに記載の分散液。

5. 一般式(I)において、R及びR₁は同じか又は異なり、水素原子又はメチル基を表わし、R₂及びR₃はメチル基を表わす請求項4記載の分散液。

6. 一般式(I)の反復単位が、一般式(Ⅲ)



(R₂及びR₃は前述した意義を有する)のグリオキザールモノアセタールと、一方で主単量体(a)そして他方でアクリルアミド及び／又はメタクリレートを重合体結合として含有する水性乳濁液の形で作った共重合体との反応の結果である請求項6記載の水性分散液を得る方法。

9. 結合剤及び／又は含浸剤を得るため請求項1～8の何れか一つに記載の分散液の使用。

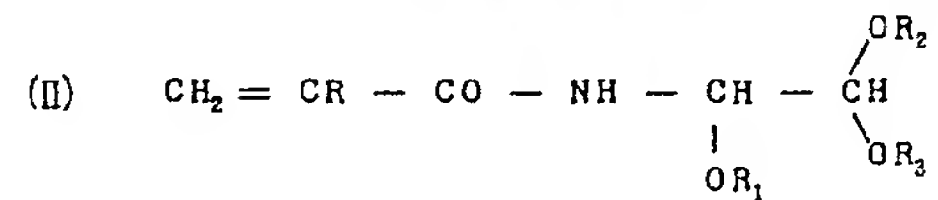
3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキル(メタ)アクリレートを基にした熱的に架橋しうる重合体の新規水性分散液、それらの製造方法及び特に結合剤及び／又は含浸剤としてのそれらの用途に関する。

現在、架橋がN-メチロール(メタ)アクリルアミド、アクリルアミド-グリコール酸、メチルアクリロイルアミノ-2-メトキシ-2-アセテートの如き(メタ)アクリルアミドの官能性誘導体によつて行われるアルキル(メタ)

(式中R、R₂及びR₃は前述した意義を有する)のものある請求項1～5の何れかに記載の分散液。

7. 請求項1～6の何れかに記載の割合での主単量体(a)及び一般式(I)の反復単位のため請求項1～6の何れかに記載の割合での一般式(Ⅱ)



(式中R、R₁、R₂及びR₃は前述した意義を有する)の単量体(b)によつて構成された単量体混合物の水性分散液の形で、フリーラジカルを発生する重合開始剤、及び乳化剤及び／又は分散剤の存在下にpH5～8で重合を行うことを特徴とする請求項1～6の何れか一つに記載の水性分散液を得る方法。

8. 一般式(Ⅲ)の反復単位が、共重合体中の一般式(Ⅲ)の反復単位1～10重量%の割合とするために相当する量で、一般式(Ⅳ)

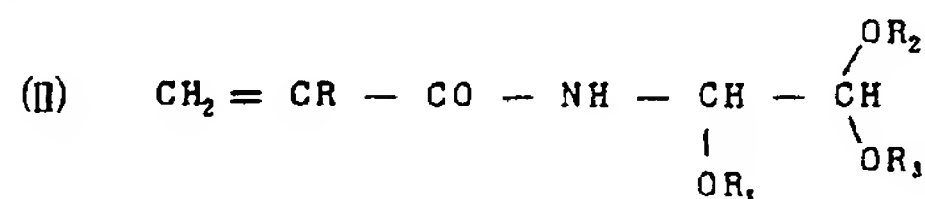
アクリレートを基にした熱架橋性重合体の水性分散液が結合剤及び／又は含浸剤として使用されている。しかしながらこれらの単量体はそれを使用するとき、かなり著しい量のホルムアルデヒドを放出する。現在安全と快的性のため、その適用中又はその使用に供したときホルムアルデヒドの臭気を何も放出せず、洗濯及びドライクリーニングしたとき完全な満足を与える仕上り製品をもたらす結合剤及び／又は含浸剤が非常に長い間求められて来た。

この要求に応答するため、本発明者はアルキル(メタ)アクリレートを基にした熱架橋性重合体の新規な水性分散液を見出した、この水性分散液は、それを適用すると又はそれを含有する製品を使用するときの何れにおいても、ホルムアルデヒドの痕跡も放出せず、洗濯及びドライクリーニングしたときにも安定である結合剤及び／又は含浸剤として使用できる。

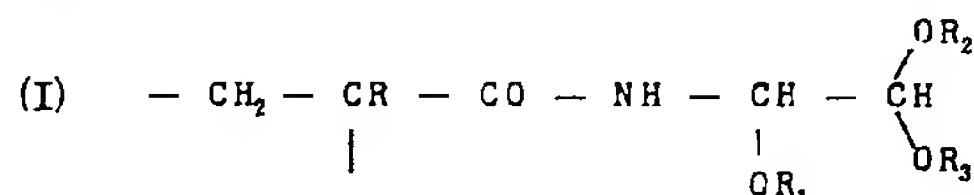
本発明による熱架橋性共重合体の水性分散液は：

0.1 ~ 10 重量%の $C_3 \sim C_5 \alpha, \beta$ -エチレン系モノ-及び/又はジ-カルボン酸及び/又はそれらのアミド、0 ~ 10 重量%のスチレン及び/又はアクリロニトリル及び100%にする残余がアクリル酸及び/又はメタクリル酸と $C_1 \sim C_{12}$ アルカノールとのエステルからなる主単量体(a)の混合物の重合から生成する反復単位90 ~ 99 重量%:

一般式(II)



の単量(b)の重合から誘導できる一般式(I)



(上記式中 R は水素原子又はメチル基を表わし、 R_1 は水素原子又は $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表わし、 R_2 及び R_3 は同じであり、そのときにはそれぞれ $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表わし、或いは一緒になつ

アクリル酸及び/又はメタクリル酸と $C_1 \sim C_{12}$ アルカノールとのエステル95 ~ 99.8部及びアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド及び/又はメタクリルアミド0.2 ~ 5部の混合物92 ~ 98 重量%:

一般式(II)の単量体2 ~ 8 重量%

を基にしていることを特徴とした前述した水性分散液にある。

後者の生成物の中、本発明は特に:

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート95 ~ 99.8部及びアクリル酸及び/又はアクリルアミド0.2 ~ 5部の混合物92 ~ 98 重量%:

一般式(II)の単量体2 ~ 8 重量%

を基にした水性乳濁液の形で作つた共重合体である。

これらの共重合体は単量体の水性乳濁液の標準重合によつて作られ、有利には5 ~ 8の緩衝したpHで行う。それらは平均寸法約200 nmで

つて基 $-CH_2 - CR_4R_5 - (CH_2)_n -$ を表わし、 n は0又は1であり、 R_4 及び R_5 は同じか又は異なり水素原子又はメチル基を表わす)の反復単位10 ~ 1 重量%

を含有する水性乳濁液の形で作られた共重合体を含有する。

従つて本発明の主題は、特に:

(a) 0.1 ~ 10 重量%の $C_3 \sim C_5 \alpha, \beta$ -エチレン系モノ-及び/又はジ-カルボン酸、及び/又はそれらのアミド、0 ~ 10 重量%のスチレン及び/又はアクリロニトリル、及び100%までの残余がアクリル酸及び/又はメタクリル酸と $C_1 \sim C_{12}$ アルカノールとのエステルからなる混合物の90 ~ 99 重量%(即ち主単量体):

(b) 一般式(II)の単量体の10 ~ 1 重量%

を基にした水性乳濁液の形で作つた共重合体を含有する熱架橋性共重合体の水分散液にある。

更に詳細には本発明の主題は、水性乳濁液の形で製造した共重合体が:

ある分散した粒子の形で、本発明の水性分散液の形で存在する。これらの分散液は一般に30 ~ 65 重量%、好ましくは40 ~ 55 重量%のこの種の共重合体の含有率を有する。

一般式(II)の単量体はフランス特許出願第2595694号から知られており、これらの中で特にN-(2,2-ジアルコキシ-1-ヒドロキシエチル)-(メタ)アクリルアミド及びN-(1,2,2-トリアルコキシ-エチル)-(メタ)アクリルアミド(この場合アルコキシは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基を意味する)を挙げることができ、例えばN-(2,2-ジメトキシ-1-ヒドロキシエチル)-アクリルアミド(以後DMHEAと称する)、N-(2,2-ジメトキシ-1-ヒドロキシエチル)-メタクリルアミド(以後DMHEMAと称する)、N-(1,2,2-トリメトキシ-エチル)-アクリルアミド(以後TMEAと称する)、N-(1,2,2-トリメトキシエチル)-メタクリルアミド(以後TMEMAと称する)、N-(2,2-ジブトキシ-1-

ヒドロキシエチル) - アクリルアミド (以後 DBHEA と称する)、N - (2, 2 - ジブトキシ - 1 - ヒドロキシエチル) - メタクリルアミド (以後 DBHEMA と称する)、N - (1, 2, 2 - トリブトキシエチル) - アクリルアミド (以後 TBBA と称する)、N - (1, 2, 2 - トリブトキシエチル) - メタクリルアミド (以後 TBEMA と称する) を挙げることができる。これらの生成物は、無色液体である DMHEA 及び TBEMA を除いて、無色結晶の形で入手できる。これらの単量体の幾つかの物理的定数を後掲の表Ⅲに示す。

$C_1 \sim C_{12}$ アルカノールとアクリル酸及び／又はメタクリル酸のエステルとしては、特にメチルアクリレート及びメチルメタクリレート、エチルアクリレート及びエチルメタクリレート、n - ブチルアクリレート及びn - ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート及びイソブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート及び2 - エチルヘキシメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート及び2 - ヒド

一般に 0.01 ~ 5 重量 % で変化する。上述したペルオキシ化合物はレッドックス触媒の如き還元剤と組合せた形で作用させることができる。適切な還元剤の例としては、アルカリ金属ジサルファイト、アルカリ金属もしくはアンモニウム水素サルファイト、アルカリ金属チオサルファート、アスコルビン酸、硫酸第一鉄を挙げることができる。レッドックス触媒を用いるとき、銅、マンガ、鉄、コバルト及び／又はニッケルの塩の如き促進剤を使用することが有利であることがしばしばある。

乳化剤としては、アニオン及び／又は非イオン乳化剤、例えば $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸、 $C_4 \sim C_{18}$ 脂肪族アルコールサルファート、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルスルホネート、 $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアリアルスルホネート、 $C_4 \sim C_{18}$ ヒドロキシアルキルスルホネート、スルホコハク酸エステルのアルカリ金属及びアンモニウム塩、アルキルフェノール、脂肪酸、脂肪族アミド又は脂肪族アルカノールとエチレンオキシサイドの付加生成物又はスルホン化生成

ロキシプロピルメタクリレート、ドデシルアクリレート及びドデシルメタクリレートを挙げることができる。

$C_3 \sim C_9 \alpha, \beta$ - エチレン系モノ - 及びジ - カルボン酸としてはアクリル酸及びメタクリル酸以外に、特にイタコン酸を挙げることができる。

$C_3 \sim C_9 \alpha, \beta$ - エチレン系モノ - 及びジ - カルボン酸アミドとしては特にアクリルアミド及びメタクリルアミドを挙げることができる。

本発明の熱架橋性共重合体の水性分散液は、フリーラジカルを発生する重合開始剤、乳化剤及び／又は分散剤のみならず所望によつて連鎖移動剤を使用し、前述した割合で主単量(a)及び一般式(II)の単量体(b)の混合物の水性乳濁液の形で標準重合によつて製造できる。

適切な重合開始剤としては、例えば過酸化水素、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、カリウム又はアンモニウム、アシルヒドロペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシドを挙げることができる。開始剤の割合は、単量体の重量に関して

物を通常使用する。乳化剤及び／又は分散剤の割合は一般に単量体の重量に対して 0.1 ~ 10 重量 %、好ましくは 1 ~ 6 重量 % で変化する。

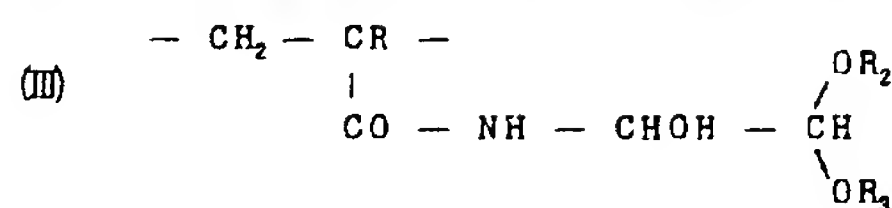
連鎖移動剤としては、特に四塩化炭素、イソプロピルアルコール、ドデカノール、パラ - ト - ブチルチオフェノール及びドデカンチオールを挙げることができる。

乳化重合は一般に、20 ~ 95 °C、好ましくは 60 ~ 85 °C の温度で、2 ~ 9、有利には 5 ~ 8 の pH で行なう。

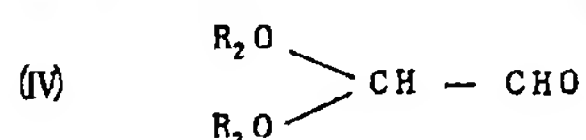
有利な方法によれば、重合は緩衝された媒体中で、例えば酢酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウムの如き弱酸のアルカリ金属塩の存在下に行う。重合は一般に、溶液の形で所望によつて重合開始剤を含有し、60 ~ 85 °C の温度で保った攪拌水性相中に、単量体、乳化剤及び／又は分散剤、開始剤及び所望によつて連鎖移動剤及び緩衝剤を含有する水性予備乳濁液を徐々に加えることによつて行う。

特別の方法によれば、 R_1 が水素原子である一

般式(I)の反復単位、即ち一般式(III)



(式中 R, R₂ 及び R₃ は前述した意義を有する) の反復単位を含有する共重合体は、一方で前述した割合での前述した主単量体(a)、そして他方で適切な当量でのアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを重合体状結合で含有する水性乳濁液の形で作った共重合体を一般式(IV)



(式中 R₂ 及び R₃ は前述した意義を有する) のグリオキザールモノアセタールと反応させて、カルバモイル基を担持する共重合体から得ることができる、この間に反応当量、重合によつて導入される(メタ)アクリルアミドに対し一般式(IV)のグリオキザールモノアセタールのより大なる量又はより小なる量を反応させることができ、一般式(III)の反復単位の所望数を得るようにでき

徐々に行う、そして他方で反応混合物の pH を緩衝させ、有利には 6.8 ~ 8 の値で調整する。

本発明による共重合体の水性分散液は、種々の織製又は不織製繊維製品のため、繊維製品用の捺染糊のため、鉱物又は天然及び／又は合成有機繊維の艶消表面のため、又は被覆紙用組成物のための結合剤及び／又は含浸剤として使用できる。これらの用途において本発明による共重合体の水性分散液は、この種の用途で標準的な添加剤、例えば顔料、着色剤、酸化防止剤、防腐剤、可塑剤、フィルム形成剤、及び熱架橋触媒も通常の量で含有できる。

本発明による水性分散液の結合剤としての反応は、含浸、フーラーディング (fouling) 捺染又は噴霧の如き標準法を行い、続いて例えば絞ることによつて過剰の結合剤の除去をし、次いで乾燥し、最後に処理物品を数分間、一般には 0.5 ~ 1.5 分間 110 ~ 125 °C の温度で加熱することによつて行うことができる。乾燥は 1 ~ 10 分 100 ~ 170 °C の温度で行う。

更に共重合体は、一般式(IV)のグリオキザールモノアセタールの存在下に、水性乳濁液の形でアクリルアミド及び／又はメタクリルアミドを含有する単量体の混合物を重合させることによつて一般式(III)の反復単位を含有する共重合体を得ることもできる。

一般式(III)の反復単位を有する共重合体を含有する本発明による水性分散液を得るための方法を実施するとき、水性乳濁液の形で共重合中、一般式(III)の単量体の代りに等割合でアクリルアミド又はメタクリルアミドを使用できる、そして水性相、又は予備乳濁液、又は重合中の反応媒体中に、又は重合の終りに存在する(メタ)アクリルアミドに対して理論的割合で又は非理論的割合で一般式(IV)のグリオキザールモノアセタールを導入することができる。

一般式(IV)のグリオキザールモノアセタールを反応媒体中に直接導入するとき、一方での導入は、重合の進行に従つて、予備乳濁液の導入とは別に又は同時に、或いは単量体の導入後に、

一般に仕上り製品が 3 ~ 60 重量 % の共重合体含有率を有するように本発明の分散液の割合を使用する。

下記実施例は本発明を示すが、それに限定するものではない。

前記説明及び実施例中に出て来る部及び百分率は重量による。

実施例 1 ~ 9

周囲温度で下記成分を混合して乳濁液を作つた：

(1) 重量割合で

- x % のブチルアクリレート
- y % のエチルアクリレート
- z % のメチルメタクリレート
- q % のアクリル酸
- p % の一般式(I)の単量体(b)

を含有する単量体混合物 4599 :

(2) 重量割合で

30モルのエチレンオキサイドでエトキシ化したノニルフエノール 37.5 %

25モルのエチレンオキサイドでエトキシ化したオレオセチルアルコール37.5%

ラウリルエーテル硫酸ナトリウム25%

からなる乳化混合物18g

(3)炭酸水素ナトリウム1g

(4)ナトリウムペルオキシサルフェート1.2g

(5)水270.8g

pH 4.65を有するこの乳濁液を次いで攪拌しつつ80℃±2℃で保った水250g中に4時間で導入した。

乳濁液を導入した後、反応媒体を周囲温度まで冷却し、必要あらば機械的不純物を除くためろ過し、次いで必要ならばpHを5.7±0.2に調整した。

かくして後掲の表Iに示す特性を有する分散液1000gが得られた。表I中で使用した略記号は下記の意義を有する：

DE：105℃で3時間分散液1gを乾燥することによって測定した重量%で表わした乾燥抽出物；

I'：大きさにおける多分散指数；

BX：実施例番号；

Lf：分散液の試料についての高性能クロマトグラフィーで測定した遊離ホルムアルデヒドの濃度。

実施例 10～13

周囲温度で下記成分を混合して乳濁液を作った：

(1)重量割合で

x%のブチルアクリレート

y%のエチルアクリレート

z%のメチルメタクリレート

q%のアクリル酸

p%の一般式(II)の単量体(b)

s%の2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、HPMA

を含有する単量体混合物471.2g；

(2)重量割合で、

20.83%のラウリルエーテル硫酸ナトリウム

47.92%の30モルのエチレンオキサイドでエトキシ化したノニルフエノール

V：mPa.sで表わしたブルックフィールド粘度で、100回転/分の速度で回転させ軸1～5を有するブルックフィールドRVT粘度計で周囲温度で測定；

Dz：ナノメーターで表わした粒子の大きさ(平均)；

SR：試験する分散液の乾燥フィルム(厚さ約0.5mm)から切りとった直径50mmの平らな円形試験片のトリクロロエチレン中への浸漬によつて周囲温度で測定した膨潤割合。膨潤割合は熱的に未処理のフィルム(SRb)及び150℃で10分間処理したフィルム(SRc)について同時に測定。下記の関係式で計算する：

$$SR = \frac{fd - id}{id} \times 100$$

式中idは試験片の初期直径であり、fdはその最終直径である；

Tg：℃で表わしたガラス転移温度、試験分散液のフィルムについての示差熱分析で測定；

31.25%の25モルのエチレンオキサイドでエトキシ化したオレオセチルアルコール

からなる乳化混合物21.6g；

(3)酢酸ナトリウム0.68g；

(4)ナトリウムペルオキシジサルフェート1.22g；

(5)水275.03g

pH 5.75を有するこの予備乳濁液を、次いで80±2℃に保った0.27gのナトリウムペルオキシジサルフェートと250gの水の中に攪拌下4時間で導入した。

乳濁液導入後、反応媒体を周囲温度に冷却し必要ならば機械的不純物を除くためろ過し、次いで必要ならばpHを5.7±0.2に調整した。

2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを含有しない分散液については後掲の表Iに、その他については表IIに示した特性を有する分散液1020gをかくして得た。

実施例 14

周囲温度で下記成分を混合して乳濁液を作った：

(1) 重量割合で

- 2 1.05 % のブチルアクリレート
- 2 1.05 % のラウリルアクリレート、LA
- 5 2.40 % のメチルメタクリレート
- 0.50 % のアクリル酸
- 5.0 % の N - (2 , 2 - ジメトキシ - 1 - ヒドロキシエチル) - メタクリレート、DMHEMA

を含有する単量体混合物 450 g ;

(2) 実施例 1 ~ 9 で使用したのと同じ乳濁混合物 18 g

(3) 炭酸水素ナトリウム 1 g

(4) ナトリウムペルオキシジサルフェート 1.2 g

(5) 水 279.8 g

この乳濁液を撹拌しつつ $80 \pm 2^\circ\text{C}$ で 250 g の水中に 4 時間で導入した。

乳濁液を導入後、反応媒体を周囲温度に冷却し、次いで必要ならば機械的不純物を除くため濾過した。

かくして後掲の表 II に示す特性を有する水性分散液 1000 g が得られた。

実施例 15

下温度を $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で保ちつつ、72 g の水中の溶液の形の 6.60 g (63 ミリモル) のジメトキシエタナールを加え、反応混合物を 1 時間 40°C で撹拌し、次いで周囲温度に冷却し、最後に濾過した。

かくして 1010 g の分散液を得た、この共重合体は重量割合で、55.49 % のエチルアクリレート、33.8 % のメチルメタクリレート、7.79 % のブチルアクリレート、2.43 % の DMHEMA 及び 0.49 % のアクリル酸を基にしていた。この分散液の特性を表 II に示す。

比較例 C1 及び C2

これら二つの比較例は実施例 1 ~ 9 について記載した方法に従って行つた、そして得られた特性を表 II に C1 及び C2 の欄に示す。

分散液 C1 の共重合体はブチルアクリレート (42.1 %)、エチルアクリレート (57.40 %) 及びアクリル酸 (0.5 %) のみに基づいており、これは熱処理後でさえもトリクロロエチレンに完全に可溶性であるフィルムを提供する。

周囲温度で下記成分を混合して乳濁液を作つた：

(1) 重量割合で、

- 56.3 % (253.35 g) のエチルアクリレート
- 7.9 % (35.55 g) のブチルアクリレート
- 34.3 % (154.35 g) のメチルメタクリレート
- 0.5 % (2.25 g) のアクリル酸
- 1.0 % (4.5 g) のアクリルアミド

を含有する単量体混合物 450 g ;

(2) 実施例 10 ~ 13 で使用したのと同じ乳濁混合物 21.6 g ;

(3) 酢酸ナトリウム 0.68 g

(4) ナトリウムペルオキシジサルフェート 1.22 g

(5) 水 266.23 g

pH 4.20 を有するこの予備乳濁液を次いで 250 g の水及び 0.27 g のナトリウムペルオキシジサルフェート中に撹拌しつつ $80 \pm 2^\circ\text{C}$ で保つて 4 時間で導入した。

乳濁液を導入後、5 N の水酸化ナトリウムを加えて反応媒体の pH を 8 に調整し、次いで撹拌

分散液 C2 の共重合体はブチルアクリレート 40.95 %、エチルアクリレート (55.80 %)、アクリル酸 (0.5 %) 及び N - メチロールアクリルアミド、MMA (2.75 %) に基づいており、相当する分散液は遊離ホルムアルデヒド 550 ppm を含有していた。

前述したことから、本発明の水性分散液は満足できるもので、痕跡量のホルムアルデヒドも放出しないことを知ることができる。



表 I

EX	単 量 体						DE	SR		V		Dz	I'	T _g	Lf mm
	x	y	z	q	(b)	p		SRb	SRt	ax					
1	41.27	0	56.27	0.5	TMHA	1.96	45.1	Sol	140	1	44.5	230	0.05	25	0
2	41.27	0	56.27	0.5	TMEMA	1.96	45.2	Sol	150	1	37	290	0.07	25.5	0
3	40.1	0	54.7	0.45	DMHEA	4.75	46.1	152	136	2	198	240	0.05	23.5	0
4	40.1	0	54.7	0.45	DMHEMA	4.75	48	132	150	1	160.5	270	0.21	26.5	0
5	39.15	0	53.4	0.45	DMHEA	7	48.1	110	98	5	2800	720	0.5	22.0	0
6	40.1	0	54.7	0.45	DMHEA	4.75	48.0	154	136	2	260	240	0.07	22.5	0
7	39.15	0	53.4	0.45	DMHEMA	7	48.1	110	110	1	97.5	190	0.03	33.5	0
8	39.15	0	53.4	0.45	DMHEA	7	45.1	150	140	2	216	290	0.10	23.5	0
9	7.7	75.0	11.6	0.5	DMHEMA	5.2	46.4	190	84	1	67.5	190	0.05	-5.5	0
10	7.9	77.2	11.9	0.5	DMHEA	2.5	45.9	164	110	1	49.5	200	0.03	-10.5	0
11	7.9	75.35	11.85	0.5	DMHEA	4.4	46.8	144	72	1	81.0	190	0.07	-8	0
12	7.7	75.10	11.60	0.5	DMHEMA	5.1	48.0	168	62	1	77.5	190	0.04	-7	0

Sol : 試験片がトリクロロエチルに可溶性である、これは架橋の不存在を示す。

表 II

EX	単 量 体									DE	SR		V		Dz	I'	T _g	Lf mm
	x	y	z	q	s	LA %	(b)	p	NMA %		SRb	SRt	ax					
13	743	72.22	11.19	0.47	3.76	0	DMHEMA	4.93	0	46.1	120	64	1	63	190	0.04	-6	0
14	21.05	0	52.40	0.5	0	21.05	DMHEMA	5.0	0	46.25	124	128	1	91.5	142	0.02	13	0
15	7.79	55.49	33.80	0.49	0	0	DMHEA	2.43	0	45.96	Sol	160	1	51.5	210	0.04	10	0
C1	42.10	0	57.40	0.5	0	0		0	0	45.9	Sol	Sol	1	61	170	0.02	23.5	0
C2	40.95	0	55.80	0.5	0	0		0	2.75	46.9	132	100	2	300	240	0.08	20.5	550

LA : ラウリルアクリレート

NMA : N - メチロールアクリルアミド

表 III

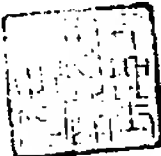
一般式(I)の単量体の物理的特性

略記号	R	R ₁	R ₂ = R ₃	外 観	融点(℃)
DMHEA	H	H	Me	液 体	
DMHEMA	Me	H	Me	無色固体	7 7
DBHEA	H	H	nBu	無色固体	5 1
DBHEMA	Me	H	nBu	無色固体	3 7
TMEA	H	Me	Me	無色固体	7 0
TMEMA	Me	Me	Me	無色固体	3 8
TBEA	H	nBu	nBu	無色固体	3 8
TBEMA	Me	nBu	nBu	液 体	

特許出願人 ソシエテ・フランセーズ・ヘキスト

代 理 人 安 達 光 雄

同 安 達 智



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
// C 08 F 220/58	MNG	8620-4 J
D 06 M 15/263		7438-4 L
D 21 H 19/44		

⑫発 明 者 デイディエル・ビルエルム フランス国92130 イシイ、レ、ムリノー、ル、デイドロ 26

⑫発 明 者 ア ラ ン ・ ブ ラ ン フランス国75017 バリ、ル、ガルパニ、21ビス